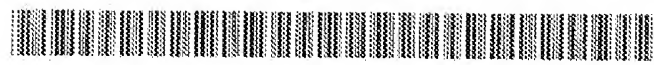


7

12



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2005 012 482 A1 2006.09.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2005 012 482.8
(22) Anmeldetag: 18.03.2005
(43) Offenlegungstag: 21.09.2006

(51) Int Cl.⁸: C08G 2/18 (2006.01)

<p>(71) Anmelder: BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE</p>	<p>(72) Erfinder: Alßmann, Jens, Dr.rer.nat., 68165 Mannheim, DE; Zöllner, Knut, Dr., 68165 Mannheim, DE; Blinzler, Marko, Dr., 68163 Mannheim, DE; Urtel, Melanie, Dr.rer.nat., 68535 Edingen-Neckarhausen, DE; Schwittay, Claudius, Dr., 68121 Heidelberg, DE</p>
---	---

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen durch kationische Polymerisation der Monomeren a) in Gegenwart von Initiatoren b) sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern c) und anschließender Desaktivierung und Abtrennung des Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass bei der gesamten Polymerisation die gesamte Menge der Protonendonatoren kleiner 5000 ppm beträgt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen.

Stand der Technik

[0002] Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Verfahren bekannt, welche vorwiegend Protonendonatoren/protische Verbindungen in der Reaktionsmischung enthalten:

In der DE-A 361 77 54 oder DE-A 292 07 03 werden beispielsweise Alkohole als Regler/Kettenüberträger eingesetzt. In der Regel wird das Abbruchmittel in alkoholischen Lösungsmitteln in die Mischung eingeführt:

- DE-A 361 77 54 Hydrolyse mit H_2O /Alkohol-Mischungen
- DE-A 250 99 24 NEt_3 wird in $MeOH/H_2O$ zugegeben (NEt_3 =Triethylamin)
- JP-A 59/197 415 NEt_3 wird in Ethanol zugegeben
- WO 97/24 384 NEt_3 wird in Wasser zugegeben
- EP-A 999 224 Desaktivator kann in wässriger Phase vorliegen

[0003] Laut Lehrbüchern wie Echte, Handbuch der Polymerchemie, VCH, Weinheim, 1993, Kap. 8.5.2, werden POM-Copolymere nach kationischer Polymerisation alkalisch neutralisiert.

[0004] Weiterhin können POM-Polymere auch mit Wasserdampf entgast werden:
DE-A 370 73 90.

[0005] Aus der EP-A 678 535 ist bekannt, dass der Wassergehalt im Monomergemisch vorteilhaft zu begrenzen ist. In den weiteren Schritten der Polymerisation werden Leichtsieder und H-Donatoren nicht begrenzt.

[0006] In den o.g. Schriften werden als Lösungsmittel z.B. der Katalysatoren leichtsiedende inerte Lösungsmittel (Siedepunkt unterhalb von $140^\circ C$) eingesetzt, da diese einfacher zu entfernen sind.

[0007] Die Polymerisation von Trioxan liefert in der Regel Ausbeuten von $< 100\%$. Bei der Schmelzpolymerisation werden beispielsweise nur 70%ige Umsätze erreicht. Die nicht-umgesetzten Restmonomeren werden in der Regel gasförmig abgezogen und rezykliert. Diese Rückführung der Brüden wird erheblich erleichtert, wenn sie weitestgehend frei von Leichtsiedern sind. In diesem Fall kann eine aufwändige Reinigung der Brüden vermieden werden. Sind die Brüden frei von Protonendonatoren, so tritt keine (Gasphasen-)Polymerisation ein, die zu störenden Belägen in den Zuleitungen führen.

[0008] Ein maßgebliches Gütekriterium für Polyoxymethylen ist außerdem der Rest-Formaldehydgehalt (Rest-FA). Wünschenswert ist es, den Rest-FA auf deutlich < 10 ppm zu reduzieren. Ein geringer Rest-FA ist gleichbedeutend mit einer hohen thermischen Stabilität des Polymers (i.e. mit einem geringen Massenverlust bei thermischer Belastung).

[0009] Hierfür ist es entscheidend, dass die Polymerketten keine instabilen Endgruppen aufweisen.

Aufgabenstellung

[0010] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die instabilen Kettenenden sowie Rest-FA zu minimieren, die thermische Stabilität des Polymeren zu erhöhen und die Rückführung der Monomeren zu vereinfachen, sowie die Standzeiten der Leitungen und Apparaturen für die Rückführung zu verlängern.

[0011] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen durch kationische Polymerisation der Monomeren a) in Gegenwart von Initiatoren b) sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern c) und anschließender Desaktivierung und Abtrennung der Polymeren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass bei der gesamten Polymerisation die gesamte Menge der Protonendonatoren kleiner 5.000 ppm beträgt. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0012] Überraschenderweise kann die Stabilität der POM-Ketten(enden) erheblich erhöht werden, wenn bei der Polymerisation der Anteil der Protonendonatoren im genannten Mengenbereich begrenzt wird. Die Aufarbeitung kann effektiver und verschleißfreier durchgeführt werden, insbesondere bei einer zusätzlichen Begrenzung der Leichtsieder – außer den eingesetzten Monomeren – im Reaktionssystem.

[0013] Der Begriff „gesamte Polymerisation“ umfasst alle Verfahrensschritte vom Monomeransatz bis zum Granulat.

[0014] Das Verfahren kann grundsätzlich auf jeglichen Reaktoren mit hoher Mischwirkung durchgeführt werden, wie beispielsweise Schalen, Pflugscharmischern, Rohrreaktoren, List-Reaktoren, Knetern, Rührreaktoren, Extrudern und Bandreaktoren.

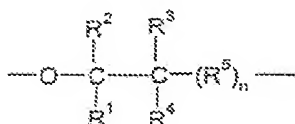
[0015] Geeignete Reaktoren sind beispielsweise: Kenics (Chemineer Inc.); interfacial surface Generator-ISO und low pressure drop mixer (Ross Engineering Inc); SMV, SMX, SMXL, SMR (Suizer Koch-Glitsch); inline series 45 (Lightnin Inc.); CSE-Mischer (Fluitec Georg AG).

[0016] Die entstehenden POM-Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

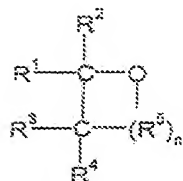
[0017] Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ in der Polymerhauptkette auf.

[0018] Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch die Polymerisation von Monomeren a) wie Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

[0019] Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylenopolymere bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ noch bis zu 50, vorzugsweise 0,01 bis 20, insbesondere 0,1 bis 10 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 3 mol-% an wiederkehrenden Einheiten enthalten.

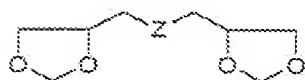
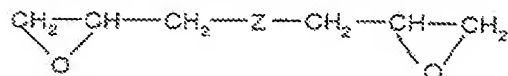


wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_1 - bis C_4 -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



wobei R^1 bis R^5 und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

[0020] Ebenfalls geeignet sind Oxymethylenpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise bifunktionellen Verbindungen der Formel



wobei Z eine chemische Bindung, $-\text{O}-$, $-\text{ORO}-$ (R C_1 - bis C_6 -Alkyl oder C_3 - bis C_6 -Cycloalkyl) ist, hergestellt werden.

[0021] Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidien und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2:1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

[0022] Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C- oder -O-CH₃-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

[0023] Die bevorzugten Polyoxymethylenopolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von 5.000 bis 300.000, vorzugsweise von 7.000 bis 250.000.

[0024] Insbesondere bevorzugt sind POM-Copolymerisate mit einer Uneinheitlichkeit (M_w/M_n) von 2 bis 15, bevorzugt von 3 bis 12, besonders bevorzugt von 3,5 bis 9. Die Messungen erfolgen in der Regel über GPC/SEC (size exclusion chromatography), der M_n -Wert (Zahlenmittel des Molekulargewichtes) wird im allgemeinen bestimmt mittels GPC/SEC (size exclusion chromatography).

[0025] Die gemäß dem Verfahren erhältlichen POM-Polymerisate weisen bevorzugt eine uni- modale Molekulargewichtsverteilung auf, wobei der niedermolekulare Anteil gering ist.

[0026] Die Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisate weisen insbesondere Quotienten der d_{50}/d_{10} -Werte (bezogen auf M_w) von 2,25 bis 5,5, vorzugsweise von 2,75 bis 5 und insbesondere 3,2 bis 4,5 auf. Der Quotient der d_{90}/d_{50} -Werte (bezogen auf M_w) beträgt vorzugsweise 1,25 bis 3,25, bevorzugt 1,75 bis 2,75 und insbesondere 2 bis 2,5.

[0027] Die POM-Polymerisate weisen sehr geringe Anteile an niedermolekularen Anteilen auf und vorzugsweise eine asymmetrische, unimodale Verteilungskurve auf, wobei die Differenz der o.g. Quotienten d_{90}/d_{10} zu d_{50}/d_{50} mindestens 0,25, bevorzugt 1 bis 3 und insbesondere 1,0 bis 2,3 beträgt.

[0028] Die Molmassenbestimmung durch GPC (Gelpermeationschromatographie):

Elutionsmittel: Hexafluorisopropanol + 0,05% Trifluoressigsäure-Kaliumsalz

Säulentemperatur: 40°C

Durchflussgeschwindigkeit: 0,5 mL/min

Detektor: Differentialrefraktometer Agilent G1362A.

[0029] Die Kalibrierung erfolgte mit eng verteilten PMMA-Standards der Fa. PSS mit Molekulargewichten von $M = 505$ bis $M = 2.740.000$. Außerhalb dieses Intervalls liegende Elutionsbereiche wurden durch Extrapolation geschätzt.

[0030] Unter einem d_{50} Wert versteht der Fachmann in der Regel den Wert, bei welchem 50% des Polymerisates ein kleineres M_w aufweisen und entsprechend 50% ein größeres M_w aufweisen.

[0031] Bevorzugt weisen die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Roh-Polyoxymethylen einen Restformaldehydgehalt gemäß VDA 275 im Granulat von maximal 1%, bevorzugt maximal 0,1%, vorzugsweise maximal 0,01% auf.

[0032] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt für die Homo- und die Copolymerisation von Trioxan angewandt. Als Monomeres a) kann aber grundsätzlich jegliches vorstehend beschriebene Monomere, beispielsweise auch Tetraoxan eingesetzt werden.

[0033] Die Monomeren, beispielsweise Trioxan, werden bevorzugt im geschmolzenen Zustand zudosiert, im allgemeinen bei Temperaturen von 60 bis 180°C.

[0034] Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Reaktionsmischung bei der Dosierung 62 bis 170°C, insbesondere 120 bis 160°C.

[0035] Die Molekulargewichte des Polymeren können gegebenenfalls durch die bei der (Trioxan)polymerisation üblichen Regler c) auf die angestrebten Werte eingestellt werden. Als Regler kommen Acetale bzw. Formale inwertiger Alkohole, die Alkohole selbst sowie die als Kettenüberträger fungierenden geringen Mengen

Wasser, deren Anwesenheit als Protonendonatoren sich in der Regel nie vollständig vermeiden lässt, in Frage. Die Regler werden in Mengen von 10 bis 10.000 ppm, vorzugsweise von 50 bis 5.000 ppm, eingesetzt. Die Menge derartiger Regler sollte erfindungsgemäß wie unten aufgeführt begrenzt werden.

[0036] Als Initiatoren b) (auch als Katalysatoren bezeichnet) werden die bei der (Trioxan)polymerisation üblichen kationischen Starter verwendet. Es eignen sich Protonensäuren, wie fluoridierte oder chlorierte Alkyl- und Arylsulfonsäuren, z.B. Perchlorsäure, Trifluormethansulfonsäure oder Lewis-Säuren, wie z.B. Zinntrichlorid, Arsenpentafluorid, Phosphorsäurepentafluorid und Bortrifluorid sowie deren Komplexverbindungen und salzartige Verbindungen, z.B. Bortrifluorid-Etherate und Triphenylmethylhexafluorophosphat. Die Katalysatoren (Initiatoren) werden in Mengen von etwa 0,001 bis 1.000 ppm, vorzugsweise 0,01 bis 500 ppm und insbesondere von 0,05 bis 10 ppm eingesetzt. Im allgemeinen empfiehlt es sich, den Katalysator in verdünnter Form zuzusetzen, vorzugsweise in Konzentrationen von 0,005 bis 5 Gew.-%. Als Lösungsmittel hierfür können inerte Verbindungen wie aliphatische, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe z.B. Cyclohexan, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Glykolether, zyklische Carbonate, wie Propylencarbonat oder Lactone, z.B. γ -Butyrolacton oder Ketone wie 6-Undecanon, sowie Triglyme (Triethylenglykoldimethylether) und 1,4-Dioxan verwendet werden. Die Mengen derartiger Leichtflüchtigen sollen erfindungsgemäß wie unten aufgeführt begrenzt sein.

[0037] Monomere sowie Comonomere a), Initiatoren b) und gegebenenfalls Regler c) können auf beliebige Weise vorgemischt oder auch getrennt voneinander dem Polymerisationsreaktor zugegeben werden. Ferner können die Komponenten a), b) und/oder c) zur Stabilisierung sterische gehinderte Phenole enthalten wie in EP-A 129 369 oder EP-A 126 739 beschrieben.

[0038] Um den Anteil an instabilen Endgruppen zu minimieren, hat es sich als vorteilhaft erwiesen den Initiator b) im Regler c) vor dessen Zugabe zum Monomeren a) und gegebenenfalls Comonomer a) zu lösen.

[0039] Die Polymerisation wird vorzugsweise in einem Rohrreaktor durchgeführt, welcher eine Mischungszone, eine Polymerisationszone und eine Desaktivierungszone aufweist.

[0040] Erfindungsgemäß wird direkt anschließend an die Polymerisation die Polymerisationsmischung deaktiviert, vorzugsweise ohne dass eine Phasenveränderung erfolgt.

[0041] Die Desaktivierung der Katalysatorreste erfolgt in der Regel durch Zugabe von mindestens einem Desaktivator d).

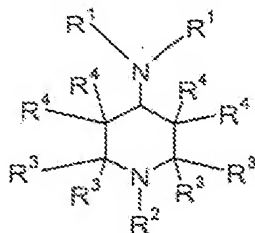
[0042] Geeignete Desaktivatoren sind z.B. Ammoniak, aliphatische und aromatische Amine, basisch reagierende Salze, wie Soda und Borax. Diese werden üblicherweise den Polymeren in Mengen von vorzugsweise bis zu 1 Gew.-% zugesetzt.

[0043] Zu den organischen Verbindungen der (Erd-)Alkalimetalle, vorzugsweise des Natriums gehören die entsprechenden Salze von (cyclo)aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren mit vorzugsweise bis zu 30 C-Atomen und vorzugsweise 1 bis 4 Carboxylgruppen. Beispiele hierfür sind: Alkalimetallsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Caprylsäure, Stearinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, Trimellithsäure, 1,2,3,4-Cyclopentantricarbonsäure, Pyromellithsäure, Benzoesäure, substituierten Benzoesäuren, Dimersäure und Trimersäure sowie neutrale und teilneutrale Montanwachssaure oder Montanwachsester-salze (Montanate). Auch Salze mit anderegearteten Säureresten, wie z.B. Alkali-Paraffin-, Alkali-Olefin- und Alkali-Arylsulfonate oder auch Phenolate sowie Alkoholate, wie z.B. Methanolate, Ethanolate, Glykolate, können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0044] Bevorzugt werden Natriumsalze von Mono- und Polycarbonsäuren, insbesondere die aliphatischen Mono- und Polycarbonsäuren, vorzugsweise solchen mit 2 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen und bis zu vier, vorzugsweise bis zu zwei Carboxylgruppen, sowie Natriumalkoholate mit vorzugsweise 2 bis 16, insbesondere 2 bis 8 C-Atomen verwendet. Beispiele besonders bevorzugter Vertreter sind Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumoxalat, Natriummalonat, Natriumsuccinat, Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumglykonat. Ganz besonders bevorzugt ist Natriummethanolat, welches besonders vorteilhaft in einer Menge von 1–5 fach äquimolar zur eingesetzten Komponente b) eingesetzt wird. Es können auch Gemische verschiedener (Erd-)Alkalimetall-Verbindungen eingesetzt werden, wobei auch Hydroxide einsetzbar sind.

[0045] Weiterhin sind Erdalkaliäthyle als Desaktivatoren d) bevorzugt, welche 2 bis 30 C-Atome im Alkylrest aufweisen. Als besonders bevorzugte Metalle seien Li, Mg und Na genannt, wobei n-Butyllithium insbesondere bevorzugt ist.

[0046] Bevorzugte Desaktivatoren d) sind solche der Formel I



wobei R¹, R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe und R² Wasserstoff oder eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder O-R⁵ bedeutet.

[0047] Bevorzugte Reste R¹ bis R⁵ sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl.

[0048] Insbesondere bevorzugte Desaktivatoren d) sind substituierte N-haltige Heterozyklen, insbesondere Derivate des Piperidins, wobei Triacetondiamin (4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) besonders bevorzugt ist.

[0049] Der Desaktivator wird, bezogen auf den Durchsatz an Trioxan in Mengen von 0,001 bis 25 ppm, bevorzugt 0,01 bis 5 ppm, insbesondere 0,05 bis 2 ppm zugesetzt. Der Desaktivator liegt vorzugsweise verdünnt in einem der nachstehend genannten Träger/Lösungsmittel vor. Die Konzentration des Desaktivators im Träger/Lösungsmittel beträgt 0,001 bis 10%, bevorzugt 0,01 bis 5%, insbesondere 0,05 bis 2%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1%.

[0050] Bevorzugt wird der Desaktivator d) in einem aprotischen, nicht aromatischen Lösungsmittel zugegeben, beispielsweise den vorstehend genannten Monomeren und Comonomeren wie Dioxolan, Trioxan, Butandiolformal, Ethylenoxid oder oligomere bis polymere Polyacetale.

[0051] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Desaktivator d) in einer Trägersubstanz mit Etherstruktureinheiten in die Polymerisationsmischung zugegeben.

[0052] Vorzugsweise eignen sich Trägersubstanzen, die dieselben Struktureinheiten aufweisen, die im jeweilig herzustellenden POM-Polymerisat vorhanden sind. Hierunter sind insbesondere die vorstehend aufgeführten Monomeren a) zu verstehen sowie oligomeres bis polymeres Polyoxymethylen oder Polyacetale.

[0053] Die vorzugsweise flüssige Zugabe erfolgt bei Temperaturen von 140 bis 220°C.

[0054] Werden als Trägersubstanzen oligomere oder polymere POM-Polymerisate verwendet, ist eine Zugabe in flüssiger Form bei Temperaturen von 160 bis 220°C ebenso bevorzugt. Derartige Polymerisate können gegebenenfalls übliche Additive enthalten. Zur Dosierung derartiger Schmelzen der Trägersubstanzen, welche die Desaktivatoren d) enthalten, werden vorzugsweise Vorrichtungen wie Seitenextruder, Stopfschnecke, Schmelzepumpe etc. eingesetzt.

[0055] Anschließend überführt man in der Regel das entstandene Polymerisat in eine Entgasungsvorrichtung.

[0056] Anschließend kann das entsprechende Polyoxymethylenpolymerisat mit üblichen Additiven wie Stabilisatoren, Kautschuken, Füllstoffen usw. in üblicher Weise weiterverarbeitet werden.

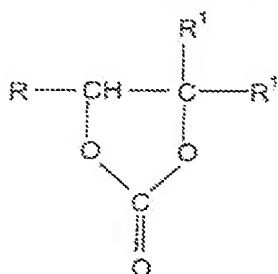
[0057] Erfindungsgemäß soll bei der gesamten Polymerisation die gesamte Menge der Protonendonatoren kleiner 5.000 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 2.000 ppm, insbesondere 1 bis 1.000 ppm und ganz besonders bevorzugt 10 bis 750 ppm betragen.

[0058] Bevorzugt werden Protonendonatoren mit mindestens einer OH-Gruppe eingesetzt. Insbesondere weisen diese ein Molgewicht < 250 g/mol, bevorzugt < 200 g/mol auf.

[0059] Unter Protonendonatoren versteht man gemäß Brönstedt/Lowry Verbindungen, die Protonen abgeben können (siehe Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage 1992, S. 3958 und 3959). Hierzu zählen insbesondere gemäß der erfindungsgemäßen Fahrweise aliphatische/aromatische Alkohole (Lösungsmittel für Regler c) und auch d)), welche gesättigt oder ungesättigt sein können, sowie Wasser oder Wasser enthaltende Lösungen von Reaktanden wie auch die vorstehend genannten (Lewis)Säuren als Initiatoren b).

[0060] Um diese Mengenbegrenzungen einzuhalten, ist es vorteilhaft insbesondere als Kettenregler c) ein Formal wie Methylal oder Butylal einzusetzen. Weiterhin ist es vorteilhaft, als Lösungsmittel für den Initiator b) oder das Abbruchmittel d) die vorstehenden Trägersubstanzen (mit Ethereinheiten) Lactone wie γ -Butyrolacton, Ketone wie 6-Undecanon oder cyclische Kohlensäureester einzusetzen:

Als cyclische Kohlensäureester werden vorzugsweise solche mit 5 Ringgliedern verwendet, insbesondere Verbindungen der Formel



in der R ein Wasserstoffatom, einen Phenylrest oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise mit 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, und R' jeweils ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise mit 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, bedeuten. Als Beispiele seien genannt: Ethylenglykolkarbonat, 1,2-Propylenglykolkarbonat, 1,2-Butylenglykolkarbonat, 2,3-Butylenglykolkarbonat, Phenylethylenglykolkarbonat, 1-Phenyl-1,2-propylenglykolkarbonat und 2-Methyl-1,2-propylenglykolkarbonat (1,3-Dioxolan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Phenyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Methyl-5-phenyl-1,3-dioxolan-2-on, und 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on).

[0061] Die erfindungsgemäß verwendeten cyclischen Kohlensäureester haben einen Reinheitswert von mindestens 95%, vorzugsweise von mindestens 99,9%; sie sollen im wesentlichen wasser- und alkalifrei sein. Die Reinigung erfolgt im allgemeinen durch Destillation bei vermindertem Druck oder durch Absorption oder durch Adsorption. Soweit die gereinigten cyclischen Kohlensäureester unter Normalbedingungen im festen Aggregatzustand vorliegen, müssen sie zur Herstellung der Initiatorlösung durch Schmelzen in den flüssigen Aggregatzustand gebracht werden; dies erfolgt durch Erwärmen auf eine Temperatur, die 5 bis 10°C oberhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen Kohlensäureesters liegt. Im allgemeinen reicht hierzu eine Temperatur von 35 bis 100, vorzugsweise von 45 bis 80°C aus.

[0062] Weiterhin sollte erfindungsgemäß die Entgasung unter Ausschluss von Sauerstoff oder unter Inertgas stattfinden, insbesondere unter Stickstoff.

[0063] Zusätzlich ist es für die Rückführung der Restmonomeren vorteilhaft, die Menge der Leichtsieder im Reaktionssystem – mit Ausnahme der eingesetzten Monomeren – zu begrenzen u.z. von 0,1 bis 15.000 ppm, vorzugsweise von 0,1 bis 2000 ppm und insbesondere von 0,1 bis 750 ppm.

[0064] Unter Leichtsiedern im Sinne der Erfindung wollen Verbindungen mit einem Siedepunkt < 160°C, vorzugsweise < 140°C und insbesondere < 120°C verstanden werden.

[0065] Die Molmasse derartiger Leichtsieder beträgt vorzugsweise < 400 g/mol, bevorzugt < 300 g/mol und insbesondere < 200 g/mol.

[0066] Vorzugsweise sind derartige Leichtsieder im System aprotische Lösungsmittel wie vorstehend unter b) bereits ausgeführt. Protische Lösungsmittel enthalten relativ bewegliche Protonen, die meinst an Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel gebunden sind. Bei den aprotischen Lösungsmitteln sind alle Wasserstoffatome an Kohlenstoff gebunden (s. F.A. Carey, R.J. Lundberg, Organische Chemie Verlag VCH 1995, S. 224).

[0067] Es ist jedoch nicht vorteilhaft, komplett auf protische Verbindungen zu verzichten, da protische Verbindungen die Polymerisation starten und beschleunigen können (wässrige Perchlorsäure dient als Reaktionsstarter), aber auch die Reaktion effektiv abbrechen können (TAD dient als Abbruchmittel und enthält geringe Mengen Wasser).

[0068] Durch die Kombination folgender erfindungsgemäßer Maßnahmen wird der Anteil an protischen Verbindungen im Reaktionsgemisch reduziert:

1. Als Kettenregler wird ein Formal verwendet, bevorzugt Methylal oder Butylal.
2. Als Lösungsmittel für das Abbruchmittel dient ein zyklisches Formal.
3. Als Lösungsmittel für den Starter dienen aprotische Verbindungen mit einem Siedepunkt > 160°C
4. Alle Einsatzstoffe weisen einen Wasseranteil von höchstens 500 ppm auf.

[0069] Niedermolekulare protische Verbindungen werden somit im erfindungsgemäßen Verfahren lediglich über den Starter (z.B. wässrige Perchlorsäure), das Abbruchmittel (z.B. TAD) und das Restwasser in den Einsatzstoffen in die Reaktionsmischung eingebracht. Das Restwasser macht den größten Anteil an den erfindungsgemäß eingebrachten protischen Verbindungen aus.

Ausführungsbeispiel

[0070] 5 kg einer Mischung aus 96,495 Gew.-% flüssigem Trioxan, 3,5 Gew.-% Dioxolan und 0,005 Gew.-% Methylal wurden auf 160°C erwärmt und in einen Rohrreaktor mit statischen Mixern gepumpt. Der Restwasserhalt dieser Monomere betrug jeweils 0,05%. Durch Zugabe von 0,5 ppm Perchlorsäure (als 0,01 gew.-%ige Lösung in Lösungsmittel A) startete man die Polymerisation, der Druck im Reaktor betrug 20 bar.

[0071] Nach einer Verweilzeit von 2 min wurde in der Abbruchzone des Reaktors Triacetondiamin als Abbruchmittel (als 0,05 gew.-%ige Lösung in Lösungsmittel B) eidosiert, so dass TAD im 5fachen Überschuss zur Perchlorsäure vorlag, und über einen statischen Mischer eingemischt.

[0072] Nach einer weiteren Verweilzeit von 3 min wurde das Produkt (Roh-POM) über ein Regelventil in einen Entgasungstopf auf einen Druck von 4 bar entspannt, wodurch die flüchtigen Komponenten von der Polymer-schmelze abgetrennt wurden. In der Polymerschmelze verblieben Reste an Trioxan und Formaldehyd.

[0073] Die gasförmigen Monomere wurden aus dem Entgasungstopf über eine auf 130°C beheizte Rohrleitung – nachfolgend als Brüdenleitung bezeichnet – in einen Kondensator überführt und kondensiert. Das Kondensat wurde durch GC-MS-Messungen untersucht.

[0074] Die Schmelze wurde auf einem Extruder entgast, ausgefragen, im Wasserbad gekühlt und granuliert.

[0075] Der Anteil an niedermolekularen protischen Verbindungen in der Reaktionsmischung betrug somit:

500 ppm	(Restwasser der Monomere)
+ 0,25 ppm	(aus der 70%igen wässrigen Perchlorsäure)
+ 2,5 ppm	(Triacetondiamin)
= 502,75 ppm	

sowie – je nach Wahl der Lösungsmittel –

+ 5.000 ppm	Lösungsmittel B (z.B. Wasser, Methanol)
-------------	---

[0076] Der Anteil an Leichtsedern in der Reaktionsmischung beträgt – je nach Wahl der Lösungsmittel

5.000 ppm	Lösungsmittel A (z.B. 1,4-Dioxan, Cyclohexan)
-----------	---

Beispiel	Lösungsmittel A	Lösungsmittel B	Menge an Leichtisdiern	Menge an Protonen- donatoren	Analyse des Kondensats	Belag in den Brüdenleitungen	Standzeit der Brüdenleitung
Erfindungs- gemäß	Propylen- carbonat	1,3-Dioxolan	< 10 ppm	503 ppm	Spuren von Lösungsmittel A	Keine Belagsbildung	> 240 h
Vergleichs- bsp. 1	Cyclohexan	1,3-Dioxolan	5.000 ppm	503 ppm	Rückstände an Cyclohexan	Keine Belagsbildung	> 240 h
Vergleichs- bsp. 2	1,4-Dioxan	1,3-Dioxolan	5.000 ppm	503 ppm	Rückstände an 1,4-Dioxan	Keine Belagsbildung	> 240 h
Vergleichs- bsp. 3	1,4-Dioxan	Methanol	5.000 ppm	5.500 ppm	Rückstände an 1,4-Dioxan	Starke Belagsbildung	10 h
Vergleichs- bsp. 4	1,4-Dioxan	Wasser	5.000 ppm	5.500 ppm	Rückstände an 1,4-Dioxan	Sehr starke Belagsbildung	2 h

Die Vergleichsbeispiele 1 bis 4 zeigen im Monomer-Kondensat erhebliche Rückstände an 1,4-Dioxan bzw. Cyclohexan. Vor einer Rezyklierung der Monomere muss dieses aufwendig abgetrennt werden.

Die Vergleichsbeispiele 3 und 4, bei denen > 5.000 ppm Protonendonatoren vorliegen, zeigen ferner Belagsbildungen in den Brüdenleitungen und eine deutlich herabgesetzte Standzeit.

Bei einer erfindungsgemäßen Begrenzung von Leichtisdiern und Protonendonatoren ergeben sich eine hohe Standzeit in Kombination mit hochreinem Kondensat.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen durch kationische Polymerisation der Monomeren a)

in Gegenwart von Initiatoren b) sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern c) und anschließender Desaktivierung und Abtrennung des Polymeren, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der gesamten Polymerisation die gesamte Menge der Protonendonatoren kleiner 5.000 ppm beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Protonendonatoren ein Molgewicht < 250 g/mol aufweisen.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Protonendonatoren mit mindestens einer OH-Gruppe einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Menge der Protonendonatoren 0,1 bis 2.000 ppm beträgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Protonendonatoren ausgewählt ist aus der Gruppe der aliphatischen oder aromatischen Alkohole, Wasser oder Wasser enthaltende Lösungen von Reaktanden, Säuren oder deren Mischungen.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Restmonomeren entfernt und in den Polymerisationsreaktor oder in die Monomeranlage zurückführt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Leichtsieder bei der gesamten Polymerisation – mit Ausnahme der eingesetzten Monomeren – 0,1 bis 15.000 ppm beträgt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Leichtsieder aprotisch sind.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Leichtsieder eine Molmasse < 400 g/mol aufweisen.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Leichtsieder einen Siedepunkt < 160°C aufweisen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen